
Octrooiraad



Nederland

⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8700881**

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het afscheiden van produkt uit een homogeen katalysatorsysteem-bevattend reaktiemengsel.**
- ⑤1 Int.Cl.: B01D 13/00, B01J 31/40, B01J 31/24.
- ⑦1 Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V. te 's-Gravenhage.
- ⑦4 Gem.: Drs. O. Aalbers c.s.
Postbus 302
2501 CH 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8700881.
- ②2 Ingediend 14 april 1987.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ③2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 1 november 1988.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

WERKWIJZE VOOR HET AFSCHIEDEN VAN PRODUKT UIT EEN HOMOGEEEN KATALYSATORSYSTEEM-BEVATTEND REAKTIEMENGSEL

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze
5 voor het afscheiden van produkt uit een homogeen
katalysatorsysteem-bevattend reaktiemengsel met behulp van
een membraan.

Meer in het bijzonder heeft de uitvinding
betrekking op een werkwijze voor het selectief afscheiden
10 van reaktieprodukten uit een reaktiemengsel dat een homogeen
katalysatorsysteem, bestaande uit een organometaal complex
van een overgangsmetaal uit de groep VIII of VII-a of Va van
het periodiek systeem volgens Mendelejev, zoals nikkel,
rhodium, vanadium, palladium of cobalt en liganden zoals
15 fosfor, arseen of antimoon derivaten, bevat naast
verschillende organische componenten.

Een dergelijk reaktiemengsel kan bijvoorbeeld de reaktanten
zoals olefinen, koolmonoxide en waterstof, en gevormde
eindprodukten zoals aldehyden, alcoholen, ketonen en
20 organische zuren bevatten.

Bovendien kunnen in een dergelijk reaktiemengsel extra in
deze metaalcomplexen opgenomen liganden voorkomen.
Voorbeelden van zulke liganden zijn meer in het bijzonder
trifenylfosfine, tri-n-alkylfosfine of acetylacetaat.

25 Voor afscheiding en hergebruik van de hiervoor
genoemde zeer kostbare katalysatorsystemen werden in het
verleden reeds een aantal werkwijzen voorgesteld, waarbij
gebruik werd gemaakt van poriemembranen zoals bijvoorbeeld
bekend is uit US octrooi 3,645,891 en de Britse octrooien
30 1260,733, 1312,076 en 1432,561.

Deze vroeger voorgestelde scheidingsmethoden met
behulp van membranen van verschillende polymersoorten
werden echter toegepast op reaktiemengsels waaruit de
laagkokende componenten reeds waren verwijderd d.m.v. andere
35 conventionele scheidingstechnieken zoals destillatie en/of

waren gekenmerkt door een lage selektiviteit die werd veroorzaakt door een sterke zwelling van de toegepaste membranen.

Derhalve was een dergelijke methode onvoldoende om te kunnen
5 voldoen aan de eisen van moderne continue hydroformulerings processen, waarbij een zeer selektieve afscheiding van gevormde reaktieprodukten uit het reaktiemengsel met een aanvaardbare permeatiesnelheid gewenst is en waarbij de zeer kostbare organometaal katalysator praktisch volledig in het
10 reaktiemengsel dient achter te blijven.

Bovendien werd er bij de bedoelde moderne continue hydroformuleringsprocessen uit kostenoverwegingen zoveel mogelijk naar gestreefd om in het reaktiemengsel geen of zo weinig mogelijk afzonderlijk oplosmiddel toe te passen omdat
15 dit later van de gewenste produkten in een extra bewerkingsstap moet worden afgescheiden, waarbij bovendien een deel van het gewenste produkt ten gevolge van polymerisatie en/of ontleding verloren gaat.

Als oplosmiddel fungeerde bij voorkeur een meestal aanwezige
20 overmaat van een der reaktanten of produkten.

Derhalve wordt nog steeds gezocht naar efficiëntere membraan scheidingstechnieken voor de afscheiding van bij hydroformuleringsprocessen gevormde produkten uit, de zeer kostbare organometaal katalysator
25 bevattende, reaktiemengsels, door toepassing van voor dit doel geschikte membraanmaterialen.

Doel van de uitvinding is dan ook het verschaffen van een verbeterde, economisch aantrekkelijke membraan scheidingsmethode.

30 Als resultaat van omvangrijk onderzoek en ontwikkelingswerk werd nu verrassenderwijze zo'n beoogde membraan scheidingsmethode gevonden waarmee de produkten uit een reaktiemengsel kunnen worden gescheiden onder de heersende reaktie-omstandigheden, waarbij de in het
35 reaktiemengsel aanwezige homogene organometaal katalysator

praktisch volledig behouden blijft, met behulp van een diffusiemembraan en toevoeging van een ontzwellingsmiddel aan het reaktiemengsel.

5 Bij de onderhavige scheidingmethode kunnen diffusiemembranen met succes worden toegepast, die bestaan uit siliconenrubbers of gemodificeerde derivaten ervan, waarin de polymeermoleculen d.m.v. cross linking zijn gekoppeld, en waarin geen echte kristallijne gebieden naast amorfe gebieden zijn aan te wijzen en waarin geen duidelijke
10 poriestructuur aanwezig is.

Voorbeelden van zulke (gemodificeerde) siliconenrubbers zijn polydimethylsiloxaan, gehalogeneerde siliconenrubbers zoals bijvoorbeeld polytrifluorpropyl-methyl siloxaan of polychloorpropyl-methyl siloxaan
15 (fluorsiliconenrubber of chloorsiliconenrubber) en dergelijke.

Voorbeelden van ontzwellingsmiddelen die met succes blijken te kunnen worden toegepast bij de onderhavige werkwijze zijn niet-polaire koolwaterstoffen die geen
20 zuurstof of halogeen bevatten, zoals alkanen van 5-35 koolstofatomen en aromaten van 6-25 koolstofatomen.

Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm worden benzeen, xylenen, cumeen, pseudo-cumeen of naftaleen of mengsels ervan, of n-hexaan en/of hogere homologen of
25 mengsels ervan toegepast, bijvoorbeeld spindelolie (dun-viceibare smeeroilie).

De toepassing van aromatische ontzwellingsmiddelen in combinatie met membranen van fluorsiliconenrubber verdient een bijzondere voorkeur.
30 De ontzwellingsmiddelen worden toegevoegd aan het reaktiemengsel tot een hoeveelheid van 60 gew % en bij voorkeur in een hoeveelheid van 40-50 gew %, berekend t.o.v. het gewicht van het totale reaktiemengsel.

De siliconenrubber membranen kunnen volgens op
35 zichzelf bekende methoden uitgaande van commercieel

beschikbare produkten worden bereid.

Volgens een praktische uitvoeringsvorm kan bijvoorbeeld een pre-polymeer bestaande uit cross linked dimethylsiloxaan in bijvoorbeeld n-hexaan worden opgelost tot een concentratie

- 5 van 5 à 10 gew % of een pre-polymeer bestaande uit fluorsiliconenrubber in hexanon worden opgelost, waarna deze oplossing wordt uitgegoten op water ter vorming van een dun membraan.

- 10 Het gevormde membraan wordt daarna van het wateroppervlak opgezogen op een poreuze steunlaag d.m.v. vacuum, gevolgd door verdere bewerking en montage volgens bekende methoden. De toegepaste dikte van de membranen is kleiner dan 50 μm en ligt bij voorkeur tussen 1 en 20 μm en meer bij voorkeur tussen 5 en 10 μm .

- 15 Het membraan kan worden toegepast in de vorm van een vlakke plaat maar kan ook in andere geschikte vormen, waarbij het bestand is tegen de heersende process omstandigheden en meer in het bijzonder tegen de bij deze processen optredende temperatuur en hoge druk, worden toegepast.

- 20 Toegepaste drukken kunnen liggen in het traject van 6×10^5 - 280×10^5 Pa (80-4000 psig). Bij voorkeur toegepaste drukken liggen in het traject van 10×10^5 - 150×10^5 Pa (140-2150 psig).

- Normale process temperaturen bij de bedoelde soort
25 hydroformuleringsreacties liggen in het traject van 0-200°C en bij voorkeur in het traject van 50-150°C.

- Het zal duidelijk zijn dat in de reaktiemengsels, waaruit gewenste produkten afgescheiden worden, naast het toegevoegde ontzwellingsmiddel ook nog een of meer polaire
30 oplosmiddelen kunnen voorkomen, die normaliter kunnen worden toegepast voor het daadwerkelijke bereiken van een homogene oplossing van het katalysatorsysteem.

- Voorbeelden van zulke oplosmiddelen zijn dimethyl-
acetamide, dimethylformamide, N-methylpyrrolidon, difenyl-
35 ether, diisopropylether, tetrahydrofuran, anisool,

2,3,8-trioxanon (diglyme), methylacetaat, butyrolakton, aceton, isobutyliketon.

Volgens een karakteristieke voorkeursuitvoerings-
vorm van de onderhavige werkwijze kan het bij een door een
5 rhodiumzout met een trigesubstitueerd fosfine als ligand
gekatalyseerde hydroformulering van alpha-olefinen of
alpha,omega-diolefinen gevormd produkt zoals butyraldehyden
worden afgescheiden.

Gevonden werd nu bij toepassing van de werkwijze
10 op de reaktiemengsels van de hiervoor beschreven aard, dat
het toegepaste ontzwellingsmiddel, samen met het homogene
katalysatorsysteem voor een zeer groot deel in de reaktor
achterblijft, terwijl bovendien een aanzienlijk verhoogde
concentratie van het produktpermeaat kon worden bereikt.

15 Het zal duidelijk zijn dat de werkwijze volgens de
uitvinding in het algemeen met groot voordeel t.o.v. bekende
methoden kan worden toegepast op reaktiemengsels die zeer
kostbare homogene organometaal katalysatorsystemen bevatten
voor de selektieve afscheiding van de gevormde produkten,
20 zonder gebruik te maken van andere aanvullende,
conventionele scheidingstechnieken en onder de process-
omstandigheden van de gewenste hoofdreaktie.

De uitvinding wordt toegelicht aan de hand van de
volgende gedetailleerde uitvoeringsvoorbeelden zonder echter
25 de beschermings-omvang van de uitvinding hiertoe te beperken.

Voorbeeld 1

30 Een polydimethylsiloxaan membraan met een dikte
van 7µm, aangebracht op een teflondrager, bestaande uit een
microfilter met 0.5 µm poriën, werd toegepast voor de
scheiding van een hydroformuleringsreaktiemengsel, dat als
af te scheiden produkt Dobanol® (C₈-alcoholen) en als
35 katalysator cobalt-tricarbonyl-trifenylfosfine bevatte.

De bedrijfstemperatuur was 100°C en de permeatiedruk 29 bar (CO druk).

Het cobaltgehalte werd gemeten d.m.v. titratie en infrarood analyse van de katalysator.

- 5 De verkregen resultaten zijn vermeld in de hierna volgende tabel 1.

TABEL 1

10	voeding	volumestroom	cobaltgehalte (ppm) in:		retentie	
		kg/m ² -dag	voeding	retentaat	%	
	Dobanol [®]	216	840	1200	150	82
15	reaktie- mengsel	179	840	1930	160	81
	Dobanol [®] + 40 %	133	600	910	18	97
20	spindelolie	110	600	1344	24	96

$$\text{Retentie} = \frac{\text{conc. in voeding} - \text{conc. in permeaat}}{\text{conc. in voeding}} \times 100 \%$$

25

Voorbeeld 2

- 30 Een fluorsiliconenrubber membraan met een dikte van 2µm op een Celgard[®] dragerlaag (microporeus polypropyleen met een porie-afmeting van 0,2 + 0,02 µm), werd toegepast voor de scheiding van een hydroformulerings-reaktiemengsel dat heptanal en hexeen (resp. 83 gew % en 17 gew %) en een rhodium-trifenylfosfine katalysator
- 35

bevatte.

De bedrijfstemperatuur was 22-24°C en de permeatiedruk was 39 bar (pompdruk).

Het rhodiumgehalte werd bepaald d.m.v. colorimetrische analyse.

5

De verkregen resultaten zijn vermeld in de hierna volgende tabel 2.

10

TABEL 2

	voeding	vol.stroom kg/m ² -dag	rhodium gehalte (ppm)		retentie	
			voeding	retentaat	permeaat	(%)
15	reaktiemengsel	5700	70	94	33	53
	50 gew% reakt. mengsel + 50 gew% toluene	310	35	44	< 2	> 95
20	50 gew% reakt. mengsel + 50 gew% hexaan	730	35	51	2	94

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het afscheiden van produkt uit een homogeen katalysatorsysteem-bevattend reaktiemengsel met behulp van een membraan met het kenmerk dat de scheiding van produkt wordt uitgevoerd met behulp van een diffusiemembraan waarbij aan het reaktiemengsel een ontzwellingsmiddel is toegevoegd.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat een diffusiemembraan wordt toegepast bestaande uit siliconenrubbers of gemodificeerde derivaten ervan.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 en 2, met het kenmerk dat in de toegepaste siliconenrubbers of gemodificeerde derivaten ervan waarin geen echte kristallijne gebieden naast amorse gebieden zijn te onderscheiden en waarin geen duidelijke poriestructuur aanwezig is, de polymeermoleculen d.m.v. cross-linking zijn gekoppeld.
4. Werkwijze volgens conclusies 1-3, met het kenmerk dat als membraanmateriaal polydimethyl siloxaan of gehalogeneerde siliconenrubbers worden toegepast.
5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk dat als membraanmateriaal polytrifluorpropyl-methyl siloxaan of polytrichloorpropyl-methyl siloxaan wordt toegepast.
6. Werkwijze volgens conclusie 1-5, met het kenmerk dat als ontzwellingsmiddel niet-polaire koolwaterstoffen, die geen zuurstof of halogeen bevatten worden toegepast.

7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk dat als ontzwellingsmiddel alkanen van 5-35 koolstofatomen worden toegepast.
- 5 8. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk dat als ontzwellingsmiddel aromaten van 6-25 koolstofatomen worden toegepast.
- 10 9. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk dat n-hexaan en/of hogere homologen worden toegepast.
- 10 10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk dat spindelolie wordt toegepast.
- 15 11. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk dat benzeen, xylenen, cumeen, pseudo-cumeen of naftaleen of mengsels ervan worden toegepast.
- 20 12. Werkwijze volgens conclusie 1-11, met het kenmerk dat een ontzwellingsmiddel wordt toegepast in een hoeveelheid tot 60 gew %, berekend t.o.v. het gewicht van het totale reaktiemengsel.
- 25 13. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk dat een ontzwellingsmiddel wordt toegepast in een hoeveelheid van 35-55 gew %.
- 30 14. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk dat een ontzwellingsmiddel wordt toegepast in een hoeveelheid van 45-50 gew %.
15. Werkwijze volgens conclusie 1-14, met het kenmerk dat de dikte van het toegepaste membraan kleiner is dan 50 μ m.

16. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk dat de dikte van het toegepaste membraan ligt tussen 1 en 20 μm .

5 17. Werkwijze volgens conclusie 16, met het kenmerk dat de dikte van de toegepaste membraan ligt tussen 5 en 10 μm .

10 18. Werkwijze volgens conclusie 1-17, met het kenmerk dat het homogeen katalysatorsysteem bestaat uit een rhodium-fosfine katalysator.

15 19. Werkwijze volgens conclusie 1, in hoofdzaak zoals in het voorafgaande beschreven, met verwijzing naar de voorbeelden.

20. Katalysatorsystemen-bevattende concentraties, voor zover verkregen door afscheiden van product uit reactiemengsels met behulp van de werkwijze volgens conclusie 1.

This Page Blank (uspto)